

hexylperoxy dicarbonate 1712-87-4, m-Toluoyl peroxide 2167-23-9,  
2,2-Di(tert-butylperoxy)butane 3006-82-4, tert-Butyl peroxy-2-ethyl  
hexanoate 3025-88-5, 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexane 14666-78-5  
15520-11-3, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxy dicarbonate 16066-38-9,  
Di(n-propyl)peroxy-dicarbonate 16111-62-9, Di(2-  
ethylhexyl)peroxydicarbonate 19910-65-7, Di(sec-butyl)peroxy dicarbonate  
26748-47-0, α-Cumyl peroxy neodecanoate 32752-09-3, Isobutyl  
peroxide 52373-75-8 55794-20-2, Ethyl 3,3-di(tert-butylperoxy)butyrate  
92177-99-6, 3,3,5-Trimethylhexanoyl peroxide 95732-35-7 116657-72-8,  
tert-Butyl neodecanoate 118416-46-9

RL: CPS (Chemical process); PEP (Physical, engineering or chemical  
process); PROC (Process)

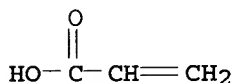
(polymerization initiator; polymer electrolyte for lithium-sulfur  
battery)

IT 79-10-7DP, Acrylic acid, reaction product with dipentaerythritol  
and ε-caprolactone and butylcarbonic acid 126-58-9DP,  
Dipentaerythritol, reaction product with ε-caprolactone and  
acrylic acid and butylcarbonic acid 10411-26-4DP, reaction  
product with dipentaerythritol and ε-caprolactone and acrylic acid  
RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic  
preparation); PREP (Preparation); USES (Uses)

(polymer electrolyte for lithium-sulfur battery)

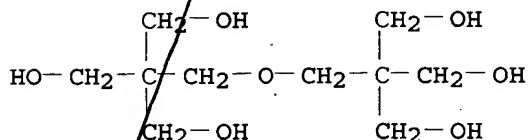
RN 79-10-7 HCAPLUS

CN 2-Propenoic acid (9CI) (CA INDEX NAME)



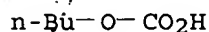
RN 126-58-9 HCAPLUS

CN 1,3-Propanediol, 2,2'-[oxybis(methylene)]bis[2-(hydroxymethyl)- (9CI) (CA  
INDEX NAME)



RN 10411-26-4 HCAPLUS

CN Carbonic acid, monobutyl ester (8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)



L91 ANSWER 12 OF 24 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 2002:429233 HCAPLUS

DN 137:22362

TI Composition of polymer electrolyte, the electrolyte,  
and polymer electrolyte battery

IN Mori, Satoshi; Yokoshima, Minoru

PA Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Japan

SO PCT Int. Appl., 60 pp.

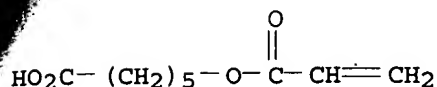
CODEN: PIXXD2

Patent  
Japanese

AN.CNT 1

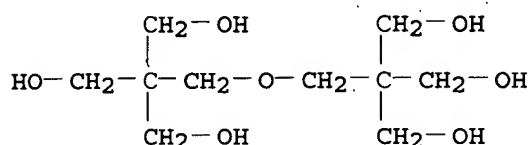
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 2002045099	A1	20020606	WO 2001-JP10439	20011129
	W: CA, CN, KR, US				
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR				
	JP 2003147218	A	20030521	JP 2001-362639	20011128
	CA 2429835	A1	20020606	CA 2001-2429835	20011129
	TW 541749	B	20030711	TW 2001-90129530	20011129
	EP 1347462	A1	20030924	EP 2001-998190	20011129
	EP 1347462	B1	20060308		
	R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, FI, CY, TR				
	US 2004076886	A1	20040422	US 2003-432419	<u>20030718</u>
	US 7033706	B2	20060425		
PRAI	JP 2000-364083	A	20001130		
	JP 2001-39298	A	20010216		
	JP 2001-243125	A	20010810		
	JP 2001-255437	A	20010827		
	WO 2001-JP10439	W	20011129		
AB	The <b>electrolyte</b> composition contains 0.5-5% of a curable resin, a plasticizer, and an <b>electrolyte</b> . The resin is a polymer of a curable monomer having $\geq 4$ reactive functional groups/mol. and function group equivalent $\leq 150$ . The functional groups are preferably a (meth)acryl group. The <b>electrolyte</b> is a hardened material of the composition				
IC	ICM H01B001-06				
	ICS C08F020-26; C08F290-06; H01M010-40				
CC	52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)				
ST	battery polymer <b>electrolyte</b> curable resin compn				
IT	Battery <b>electrolytes</b> (comps. of polymer <b>electrolytes</b> containing curable resins for secondary lithium batteries)				
IT	96-49-1, Ethylene carbonate 105-58-8, Diethyl carbonate 14283-07-9, Lithium fluoroborate 21324-40-3, Lithium hexafluorophosphate 40629-38-7, Acrylic acid-ethyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer 55940-76-6 67653-78-5 103315-68-0 110083-30-2 427897-99-2 434343-95-0 434343-96-1 434343-97-2 434941-59-0 RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (comps. of polymer <b>electrolytes</b> containing curable resins for secondary lithium batteries)				
IT	110083-30-2 RL: DEV (Device component use); USES (Uses) (comps. of polymer <b>electrolytes</b> containing curable resins for secondary lithium batteries)				
RN	110083-30-2 HCAPLUS				
CN	Hexanoic acid, 6-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-, diester with 2,2'-[oxybis(methylene)]bis[2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol] tetra-2-propenoate, homopolymer (9CI) (CA INDEX NAME)				
CM	1				
CRN	93365-34-5				
CMF	C40 H54 O17				
CCI	IDS				
CM	2				

CRN 93365-33-4  
CMF C9 H14 O4



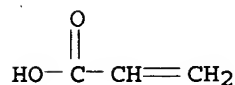
CM 3

CRN 126-58-9  
CMF C10 H22 O7



CM 4

CRN 79-10-7  
CMF C3 H4 O2



RE.CNT 10 THERE ARE 10 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD  
ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

L91 ANSWER 13 OF 24 HCAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

AN 2002:139095 HCAPLUS

DN 136:203050

TI Polymeric ionic conductors, their preparation, batteries using same  
conductors, and preparation of same batteries

IN Nakagawa, Hiroe; Izuchi, Shuichi; Kishi, Takaaki

PA Yuasa Corporation, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002056894	A	20020222	JP 2000-241975	20000810
PRAI	JP 2000-241975		20000810		

AB An ionic conductor comprises a porous substrate, an organic polymer laminated on at least one side of the substrate, and an electrolyte. In preparation of the ionic conductor, a polymerizable monomer is irradiated with an ionizing radiation for simultaneous polymerization, crosslinking, and formation of fine pores where at a part of the electrolyte is

*acrylic monomer per claim 12*

*polyol*

*no radical reactivity per claim 11*

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年6月6日 (06.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/45099 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 1/06, C08F 20/26, 290/06, H01M 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10439
- (22) 国際出願日: 2001年11月29日 (29.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-364083 2000年11月30日 (30.11.2000) JP  
特願2001-39298 2001年2月16日 (16.02.2001) JP  
特願2001-243125 2001年8月10日 (10.08.2001) JP  
特願2001-255437 2001年8月27日 (27.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森 哲 (MORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能材研究所内 Tokyo (JP). 横島 実 (YOKOSHIMA, Minoru) [JP/JP]; 〒302-0015 茨城県取手市井野台4-6-32 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 川口義雄, 外 (KAWAGUCHI, Yoshio et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目1番11号 友泉新宿御苑ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE, SOLID POLYMER ELECTROLYTE, AND POLYMER CELL

(54) 発明の名称: 高分子固体電解質用樹脂組成物、高分子固体電解質及びポリマー電池

(57) Abstract: A resin composition for solid polymer electrolytes, characterized by comprising (A) 0.5 to 5.0 wt.% curable resin having a specific structure, (B) a plasticizer, and (C) an electrolyte; and a solid polymer electrolyte formed from the resin composition. The solid polymer electrolyte has satisfactory film strength, high ionic conductivity, and excellent processability.

(57) 要約:

0.5重量%～5.0重量%の特定の構造を有する硬化性樹脂

(A)、可塑剤(B)及び電解質(C)を含有することを特徴

とする高分子固体電解質用樹脂組成物からなる、膜強度が良好

でイオン伝導度が高く加工性に優れた高分子固体電解質を提供

する。

WO 02/45099 A1

## 明 細 書

高分子固体電解質用樹脂組成物、  
高分子固体電解質及びポリマー電池

## 技術分野

本発明は、硬化性樹脂（Ａ）０．５～５．０重量％、可塑剤（Ｂ）及び電解質（Ｃ）を含有することを特徴とする、高分子固体電解質用樹脂組成物、高分子固体電解質及びポリマー電池に関する。

## 背景技術

従来、電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液又はペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターが必要となるため、デバイスの超小型化、薄型化に限界があること等の問題点が指摘されている。これに対して、固体電解質を用いた製品はそのような問題がなく、また薄型化することも容易である。さらに、固体電解質は耐熱性にも優れており、電池等の製

品の作製工程においても有利である。

特に、高分子を主成分とした固体電解質を使用したものは、無機物に比較して電池の柔軟性が増し、種々の形状に加工できるメリットがある。しかしながら、これまで検討されてきたものは、高分子固体電解質のイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を残している。例えば、エピクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する方法（特開平 2 - 2 3 5 9 5 7 号）やポリエチレングリコールジアクリレートの重合反応により架橋する方法（特開昭 6 2 - 2 8 5 9 5 4 号）等が提案されているが、フィルムとした場合の強度がなく、支持体を必要とするという問題があり、フィルム強度、イオン伝導度、電極との密着性等のバランスにおいてさらに改良が望まれている。

さらに、近年、メモリーバックアップ電源等に、活性炭、カーボンブラック等の比表面積の大きい炭素材料を分極性電極として、その間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサーが多用されてきている。例えば、特開昭 6 3 - 2 4 4 5 7 0 号公報では、高電気伝導性を有する  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}_7$  を無機

系固体電解質として用いるコンデンサが開示されている。また、「機能材料」1989年2月号33頁には、炭素系分極性電極と有機電解液を用いたコンデンサが記載されている。しかしながら、現在の電解質溶液を用いた電気二重層コンデンサでは、長時間の使用や高電圧が印加される場合等の異常時には、コンデンサの外部への液漏れ等が発生し易いために長期使用や信頼性に問題がある。一方、従来の無機系イオン伝導性物質は分解電圧が低く、出力電圧が低いという問題があった。

電池及びコンデンサにおける高分子固体電解質層は、イオン移動だけを担っており、薄くすればするほど電池及びコンデンサ全体の体積を薄くでき、電池、コンデンサのエネルギー密度を高くすることができる。また、高分子固体電解質層を薄くすれば、電池及びコンデンサの電気抵抗を低下でき、取り出し電流、充電電流を増加でき、電池のパワー密度を向上させることができる。また、イオン、特にアルカリ金属イオンの腐食が起りにくく、サイクル寿命が改善される。従って、できるだけ膜強度が良好で、薄膜化できる高イオン伝導度の高分子固体電解質が望まれていた。さらに、 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下等の低温環境での使用を考慮すると、十分な低温でのイオン伝導度が必要となっ

てくる。

#### 発明の開示

本発明は、数十 $\mu$ m程度の薄膜とした場合にも支持体を必要としない強度を有し、室温、低温でのイオン伝導度が高く、加工性に優れた高分子固体電解質用樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、0.5～5.0重量%の特定の構造を有する硬化性樹脂(A)を含む組成物と可塑剤(B)及び電解質(C)を含む組成物を使用することにより目的を達成できることを見出した。さらに、この組成物を硬化して得られる高分子固体電解質を電池に用いることにより、上記の室温や低温でのイオン伝導度、膜強度、加工性等の問題が改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

(1) 組成物中に、0.5重量%～5.0重量%の硬化性樹脂(A)、可塑剤(B)及び電解質(C)を含有することを特徴とする、高分子固体電解質用樹脂組成物、

(2) 組成物中に、0.5重量%～3.0重量%の硬化性樹脂



(A)、可塑剤(B)及び電解質(C)を含有することを特徴とする、高分子固体電解質用樹脂組成物、

(3) 硬化性樹脂(A)が硬化性モノマー(A-1)であって、該硬化性モノマー(A-1)が反応性官能基を1分子中に4個以上有し、反応性官能基当量が150以下であることを特徴とする、上記(1)又は(2)に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(4) 硬化性樹脂(A)が硬化性モノマー(A-1)であって、該硬化性モノマー(A-1)が反応性官能基を1分子中に4個以上有し、反応性官能基当量が100以下であることを特徴とする、上記(1)又は(2)に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(5) 硬化性モノマー(A-1)の反応性官能基が(メタ)アクリル基であることを特徴とする、上記(3)又は(4)に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(6) 硬化性モノマー(A-1)が、多価アルコール1モルに対して1～5モルのカプロラク톤を反応させて得られた(メタ)アクリレートであることを特徴とする、上記(3)～(5)のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(7) 硬化性モノマー (A-1) が、ペンタエリスリトールのカプロラクトン変性テトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンのカプロラクトン変性テトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性ペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性ヘキサ (メタ) アクリレートから選択される一種又は二種以上であることを特徴とする、上記 (3) ~ (6) のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(8) 硬化性樹脂 (A) が硬化性重合体 (A-2) であって、該硬化性重合体 (A-2) が主鎖にエーテル結合を有し、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性不飽和二重結合当量が 300 以下であることを特徴とする、上記 (1) 又は (2) に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(9) 硬化性重合体 (A-2) が、1 分子中に水酸基を 1 つ以上有する化合物 (A-2-1) の水酸基と 1 分子中にエチレン性不飽和二重結合 1 つとエポキシ基 1 つを有する化合物 (A-2-2) のエポキシ基とを反応させて得られた重合体であることを特徴とする、上記 (8) に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(10) 硬化性樹脂 (A) が硬化性重合体 (A-3) であって、該硬化性重合体 (A-3) が側鎖に炭素数が 6 以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性不飽和二重結合当量が 850 以下であることを特徴とする、上記 (1) 又は (2) に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(11) さらに光重合開始剤 (D) を含有することを特徴とする、上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(12) 波長 350 ~ 450 nm における光重合開始剤 (D) の最大モル吸光係数が 50 以上であることを特徴とする、上記 (11) に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(13) さらに熱重合開始剤 (E) を含有することを特徴とする、上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(14) 熱重合開始剤 (E) の 10 時間半減期温度が 10 °C 以上であることを特徴とする、上記 (13) に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

(15) 電解質 (C) が、アルカリ金属塩、4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩又は遷移金属塩から選ばれた少なくとも

も一種であることを特徴とする、上記（１）～（１４）のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物、

（１６）上記（１）～（１５）のいずれかに記載の高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化物からなる高分子固体電解質、

（１７）シート状であることを特徴とする、上記（１６）に記載の高分子固体電解質、

（１８）上記（１６）又は（１７）に記載の高分子固体電解質を有するポリマー電池、  
に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子固体電解質用樹脂組成物は、０．５～５．０重量％の特定の構造を有する硬化性樹脂（Ａ）、可塑剤（Ｂ）及び電解質（Ｃ）を含有することを特徴とし、硬化性樹脂（Ａ）としては、特に、硬化性モノマー（Ａ－１）及び硬化性重合体（Ａ－２）及び（Ａ－３）が好ましい。

本発明で使用する高分子固体電解質用樹脂組成物では、公知の反応性官能基を有する硬化性樹脂（Ａ）を用いることができ、反応性官能基としては、（メタ）アクリル基、ビニル基、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、イソシアネート基等を挙げ

ることができ、特に、(メタ)アクリル基が好ましい。この硬化性樹脂(A)の使用量は、樹脂組成物全体の0.5重量%~5.0重量%であることが好ましく、特に好ましくは0.5~3.0重量%である。5.0重量%以上だとフィルム強度は優れるが、室温や低温でのイオン伝導度は小さくなってしまい、また、0.5重量%以下だと十分なフィルム強度が得られなくなる。

本発明において、硬化性樹脂として硬化性モノマー(A-1)を用いる場合、樹脂濃度5.0重量%以下でも十分なフィルム強度が得られるようにするために、硬化性モノマー(A-1)は、反応性官能基を1分子中に4個以上有し、反応性官能基当量が150以下であることが好ましく、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。さらに、硬化性モノマー(A-1)は反応性官能基当量が100以下であるとより好ましく、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

さらに、本発明で使用する硬化性モノマー（A-1）は、多価アルコール1モルに対して1～5モルのカプロラク톤を反応させて得られた（メタ）アクリレートであることが好ましい。多価アルコールとしては、4官能以上の多価アルコールが好ましく、例えば、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。多価アルコールとカプロラク톤との反応物は、例えば、特公平1-58176号（特許第1571324号）に記載されているように、多価アルコール1モルに対してカプロラク톤1～5モルを反応させることにより得られる。具体的には、ペンタエリスリトールのカプロラク톤変性テトラ（メタ）アクリレート類、ジトリメチロールプロパンカプロラク톤変性テトラ（メタ）アクリレート類、ジペンタエリスリトールカプロラク톤変性ペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート類を挙げることができる。原料として用いられるカプロラク톤としては、例えば、 $\gamma$ -、 $\delta$ -又は $\epsilon$ -カプロラク톤等が挙げられ、このうち、 $\epsilon$ -カプロラク톤が好ましい。

また、硬化性樹脂（A）としては、主鎖にエーテル結合を有し、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性

不飽和二重結合当量が300以下である重合体(A-2)も好ましく用いることができる。硬化性重合体(A-2)の分子量は、500~1,000,000が好ましく、さらに、1,000~500,000であるとより好ましい。

本発明で用いる硬化性重合体(A-2)は、1分子中に水酸基を1つ以上有する化合物(A-2-1)と1分子中にエチレン性不飽和二重結合1つとエポキシ基1つを有する化合物(A-2-2)を水酸基とエポキシ基で反応させて得られた重合体であるのが好ましい。

本発明で用いる1分子中に水酸基を1つ以上有する化合物(A-2-1)としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、メトキシエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール等の一官能アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、エトキシビスフェノールA等の二官能アルコール類、トリメチロールプロパン、エトキシ化トリメチロール

プロパン、プロポキシ化トリエチレングリコール、グリセリン、エトキシ化グリセリン、プロポキシ化グリセリン、ペンタエリスリトール、エトキシ化ペンタエリスリトール、プロポキシ化ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、エトキシ化ジペンタエリスリトール、プロポキシ化ジペンタエリスリトール等の多官能アルコール類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール類等が挙げられる。

本発明で用いる 1 分子中にエチレン性不飽和二重結合を 1 つとエポキシ基 1 つを有する化合物 (A-2-2) としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

1 分子中に水酸基を 1 つ以上有する化合物 (A-2-1) 1 モルに対して、1 分子中にエチレン性不飽和二重結合 1 つとエポキシ基 1 つを有する化合物 (A-2-2) は 1 モル～100,000 モル反応させるのが好ましく、特に 10 モル～50,000 モルが好ましい。化合物 (A-2-1) と化合物 (A-2-2) の比率によって、硬化性重合体 (A-2) の分子量を制御することができる。



反応時に、触媒を用いることができる。触媒としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基類、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸類、ナトリウムメチラート等のアルキル金属のアルコラート類、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ類、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 等のルイス酸類又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物類を挙げることができる。これらの触媒は、反応物に対して0.01%～10%用いるのが好ましく、特に0.1%～5%が好ましい。

反応温度は使用する触媒の活性に依存するが、 $-50^\circ\text{C}$ ～ $200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-30^\circ\text{C}$ ～ $100^\circ\text{C}$ が特に好ましい。反応時間は、30分～48時間が好ましく、1時間～24時間が特に好ましい。また、反応時、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、メトキシフェノール、フェノチアジン等の重合禁止剤を添加することができる。

反応時、溶媒を使用することができる。溶媒は、活性水素を有していなければ特に制限はなく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トル

エン、キシレン等の芳香族類、その他、エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等が挙げられる。

また、硬化性樹脂（Ａ）としては、側鎖に炭素数が６以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性不飽和二重結合当量が８５０以下である硬化性重合体（Ａ－３）も好ましく用いることができる。硬化性重合体（Ａ－３）は、炭素数が６以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と前記（Ａ－２－２）の共重合体を得た後に、１分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を１つずつ有する化合物を反応させて得られる。硬化性重合体（Ａ－３）の分子量は、好ましくは約１，０００～１，０００，０００、より好ましくは、２，０００～５００，０００である。

炭素数が６以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と上記（Ａ－２－２）の共重合体は、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素数が６以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽

和二重結合を有する化合物と前記（A-2-2）を共重合させて得られる。これら化合物は、一種又は二種以上を共重合させてもよく、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン等のエチレン性不飽和単量体を一種又は二種以上を共重合させてもよい。前記（A-2-2）の使用量は、共重合体（A-3）の製造に使用する不飽和単量体全量に対して、0.1～90重量％が好ましく、特に好ましくは1～50重量％である。

これら重合体は、公知の重合方法、例えば、溶液重合やエマルジョン重合等によって得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、エチレン性不飽和単量体混合物を、適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して、窒素気流下に、好ましくは50～100℃で加熱攪拌する方法によって重合させる。前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キ

シレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができ、反応温度は、40～150℃、反応時間は1～50時間が好ましい。

次いで、1分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物（例えば、（メタ）アクリル酸等）を反応させる。上記共重合体のエポキシ基1当量に対して、1分子中に不飽和二重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物は、

0.8 ~ 1.1 当量反応させるのが好ましい。反応を促進させるために、反応触媒として、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の塩基性化合物を反応液中に 0.1 ~ 1 % 添加するのが好ましい。反応中の重合を防止するために、反応液中に 0.05 ~ 0.5 % の重合禁止剤（例えば、メトキシフェノール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、フェノチアジン等）を添加するのが好ましい。反応温度は、通常 90 ~ 150 °C、反応時間は、5 ~ 40 時間が好ましい。

本発明では、可塑剤（B）を用いる。本発明の組成物中に低分子の化合物を可塑剤（B）として添加すると、硬化して得られる高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。可塑剤（B）の添加量は、（A）成分 100 重量部に対して 1,600 ~ 19,900 重量部が好ましく、2,800 ~ 19,900 重量部が特に好ましい。この添加量が多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度は高くなるが、多過ぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。

使用できる可塑剤（B）としては、（A）成分との相容性が

良好で、誘電率が大きく、沸点が70℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。このような可塑剤(B)としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホラン、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、オリゴエーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

本発明では、電解質(C)を用いる。本発明の組成物中の電解質(C)の割合は0.1~50重量%の範囲が好ましく、1~30重量%が特に好ましい。電解質(C)が多すぎるとイオンの移動が大きく阻害され、逆に少なすぎるとイオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

本発明で使用する電解質(C)としては、特に限定されるものではなく、電荷のキャリアとしたいイオンを含んだ電解質。

を用いればよいが、硬化して得られる高分子固体電解質中での解離定数大きいことが望ましく、アルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 $\text{AgClO}_4$ 等の遷移金属塩、あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が推奨され、例えば、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩が好ましい。

アルカリ金属塩としては、例えば、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KI}$ 等を挙げるができる。

本発明では、光重合開始剤(D)を用いることができる。光重合開始剤(D)は、公知の全ての光重合開始剤を用いることができるが、特に、波長350～450nmの間の最大モル吸光係数が50以上であるものを好ましく用いることができる。この光重合開始剤(D)を使用することにより、本発明の樹脂組成物は紫外線硬化型の樹脂組成物となる。光重合開始剤(D)を使用する場合、その使用量は、(A)成分100重量部に対して、0.5～70重量部が好ましく、1～30重量部が特に好

ましい。

光重合開始剤 (D) としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1 (チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、イルガキュアー 369)、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ミヒラーケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ビスアシルフォスフィンオキサイド等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、ビスアシルフォスフィンオキサイド等のリン系化合物を挙げることができる。ビスアシルフォスフィンオキサイドとしては、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

これらの光重合開始剤 (D) は、他の光重合開始剤、例えば、1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、2,2-ジエトキシアセトフェノン等と併用することもできる。

本発明では、熱重合開始剤 (E) を用いることができる。熱



重合開始剤 (E) は、公知の全ての熱重合開始剤を用いることができるが、特に 10 時間半減期温度が 10 °C 以上であるものを好ましく用いることができる。この熱重合開始剤 (E) を使用することにより、本発明の樹脂組成物は熱硬化型の樹脂組成物となる。熱重合開始剤 (E) を使用する場合、その使用量は、(A) 成分 100 重量部に対して、0.5 ~ 70 重量部が好ましく、0.1 ~ 30 重量部が特に好ましい。

熱重合開始剤 (E) の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド及びシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド、2,4,4-トリメチルベンチルヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド及びト-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、o-クロロベンゾイルパーオキサイド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びp-クロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド、ジ

クミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス( $\epsilon$ -ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3及びトリス- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ)トリアジン等のジアルキルパーオキサイド、1,1-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ)ブタン、4,4-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシバレリックアシッド-n-ブチルエステル及び2,2-ビス(4,4-ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール、2,4,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカノエート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカノエート、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシノナデカノエート及び $\epsilon$ -ブチルパーオキシヒバレート等のアルキルパーエステル、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\epsilon$ -アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-イソブチレート、ジ- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-ヘキサヒドロテレフタレー

ト、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエ-  
ート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシアセテート、 $\alpha$ -ブチルパーオキ  
シベンゾエート及びジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシトリメチルアジ  
ベート等のアルキルパーエステル、ジ-3-メトキシパーオキ  
シジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカー  
ボネート、ビス(4- $\alpha$ -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジ  
カーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ -  
ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,6-ビス  
( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン及びジエチ  
レングリコール-ビス( $\alpha$ -ブチルパーオキシカーボネート)等  
のパーカーボネート等の有機過酸化物、1,1'-アゾビス(シク  
ロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メ  
チル-ブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリ  
ル、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロ  
キシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオン-アミド}、  
2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)  
プロピオン-アミド]、2,2'-アゾビス(2-メチル-プロピ  
オンアミド)ジハイドレート、アゾジ- $\alpha$ -オクタン及び2-シ  
アノ-2-プロピルアゾホルムアミド等のアゾ化合物が挙げら

れ、これらは単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

本発明では、前記の硬化性樹脂（A）以外の反応性単量体（F）、反応性オリゴマー（G）等を併用することもできる。これら反応性単量体（F）及び反応性オリゴマー（G）の使用量は、（A）成分100重量部に対して、各々0～100重量部を使用することが好ましい。

反応性単量体（F）としては、例えば、カルビトール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバレートジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシエチルトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

反応性オリゴマー（G）としては、例えば、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ポリエステルポリ（メタ）アクリレートとしては、例えば、多価アルコールと多塩基酸又はその無水物からなるポリエステルポリオールと（メタ）アクリル酸の反応物が挙げられる。多

価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン等が挙げられ、多塩基酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。

ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリオールと有機イソシアネートとモノヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートの反応物が挙げられる。ポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、有機イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。また、モノヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）

アクリレート等が挙げられる。

エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、脂肪族ポリグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸の反応物が挙げられる。脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、例えば、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

本発明の高分子固体電解質用樹脂組成物は、前記硬化性樹脂（A）、可塑剤（B）、電解質（C）、光重合開始剤（D）及び／又は熱重合開始剤（E）とを混合し、場合によっては、前記反応性単量体（F）、反応性オリゴマー（G）、さらに他のポリマー（H）及び／又は溶媒（I）を添加し、均一に混合することにより得ることができる。溶媒（I）を用いる場合には、重合を阻害しない溶媒であればいかなる溶媒でも良く、例えば、テトラヒドロフラン、トルエン等を用いることができる。

上記のような種々の組成を有する高分子固体電解質用樹脂組成物は、硬化性樹脂（A）を組成物中0.5～5.0重量%の量で含有することを特徴とする。

本発明において、場合によって使用できる前記ポリマー（H）

としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリスチレン、ポリホスファゼン類、ポリシロキサン又はポリシラン等が挙げられる。これらポリマー（H）の使用量は、（A）成分100重量部に対して、0～100重量部を使用するのが好ましい。

本発明の高分子固体電解質は、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化物からなる。この硬化物は、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物に紫外線等の電磁波（エネルギー線）（例えば、紫外線の場合は、 $1 \sim 100,000 \text{ mJ/cm}^2$ ）を照射して重合させたり、又は、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ で加熱して重合させたりして得ることができる。特に、上記の高分子固体電解質用樹脂組成物をシート（膜、フィルム）状等の形状に成形後に電子線や紫外線等の電磁波を照射するか又は加熱して重合させ、シート状重合物とすることが好ましく、加工面での自由度が広がり、応用上の大きなメリットとなる。シート状の高分子固体電解質を製造する場合、通常、ロールコーター、ディップコーター、カーテンコーター等の各種コーター等により支持体上に上記の高分子固体電解質用樹脂組成物を塗布し、次いで、

紫外線等の電磁波を照射するか又は加熱して該樹脂組成物を硬化させればよい。支持体としては、例えば、アルミ蒸着PETフィルム等が挙げられる。表面の硬化をより確実にするために、その後、他の支持体を該樹脂組成物の硬化被膜の表面に積層し、さらに紫外線等の電磁波を照射するか又は加熱してもよい。他の支持体としては、例えば、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。得られた硬化物は、通常、支持体を除去して使用される。

本発明のポリマー電池は、例えば、上記の高分子固体電解質が負極と正極で挟持された構造のものである。このポリマー電池はシート状のものが好ましく、このため、高分子固体電解質、負極、正極のいずれもシート状のものを使用することが好ましい。

上記負極は、例えば、負極活物質をシート状に加工したものをを用いることができるが、この加工の際に、アルミニウム、銅、ニッケル等の箔等の集電体や負極活物質の結着剤としてのバインダー樹脂を使用することができる。負極活物質としては、アルカリ金属イオンをキャリアとする低酸化還元電位の物質及びこれらの混合物を用いることにより、高電圧、高容量の電池



が得られるので好ましく、例えば、アルカリ金属、リチウム／アルミニウム合金やリチウム／鉛合金やリチウム／アンチモン合金等のアルカリ金属合金及び炭素材料が挙げられる。炭素材料は、Li イオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましく、Li イオンを吸蔵放出できる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 等のフラーレン類等が挙げられる。

上記正極は、例えば、正極活物質をシート状に加工したものを用いることができるが、この加工の際に、アルミニウム、銅、ニッケル等の箔等の集電体や正極活物質の結着剤としてのバインダー樹脂を使用することができる。正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の物質又はこれらの混合物を用いると、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。特に、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物を使用すると充填密度が高いため、体積容量密度が高くなるので好ましく、一方、酸化マンガン、酸

化ニッケル、酸化コバルト等は、高容量、高電圧という点から好ましい。また、これら正極活物質を、例えば、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiMnO}_2$  等の形で Li 元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このような Li 元素を挿入する方法や、米国特許第 4,357,215 号に記載されているように、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_3$  等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理する方法によって正極を調製することができる。

また、柔軟で、薄膜にし易いという点では、正極活物質として導電性高分子を使用することが好ましい。導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリバラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリレーンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。

これらの電池又は電極において、電極活物質として用いられる導電性高分子は、化学的又は電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

#### 実施例

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

#### 合成例 1 (硬化性重合体 (A-2) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、反応溶媒としてエチレングリコールジメチルエーテルを 100 g、(A-2-1)としてトリエチレングリコールを 15.0 g、メトキシフェノールを 0.1 g、BF<sub>3</sub>エーテラートを 0.1 g 仕込み、50℃に加温した。次いで、攪拌しながら (A-2-2)としてグリシジルメタクリレート 85.2 g を 2 時間かけて滴下し、10 時間反応させた。メタクリル当量 167、固形分 50%、重量平均分子量 2,000 (GPC 法) の硬化性重合体溶液を得た。

#### 合成例 2 (硬化性重合体 (A-2) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、反応溶媒とし

てエチレングリコールジメチルエーテルを100g、(A-2-1)としてトリエチレングリコールを5.0g、メトキシフェノールを0.1g、BF<sub>3</sub>エーテラートを0.1g仕込み、50℃に加温した。次いで、攪拌しながら(A-2-2)としてグリシジルメタクリレート95.0gを2時間かけて滴下し、10時間反応させた。メタクリル当量149、固形分50%、重量平均分子量6,000(GPC法)の重合体溶液を得た。

#### 合成例3 (硬化性重合体(A-2)の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、反応溶媒としてエチレングリコールジメチルエーテルを100g、(A-2-1)としてトリメチロールプロパンを6.7g、メトキシフェノールを0.1g、BF<sub>3</sub>エーテラートを0.1g仕込み、50℃に加温した。次いで、攪拌しながら(A-2-2)としてグリシジルメタクリレート93.3gを2時間かけて滴下し、10時間反応させた。メタクリル当量151、固形分50%、重量平均分子量4,000(GPC法)の重合体溶液を得た。

#### 合成例4 (硬化性重合体(A-2)の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、反応溶媒としてエチレングリコールジメチルエーテルを100g、(A-2

ー 1) としてトリメチロールプロパンを 3.4 g、メトキシフェノールを 0.1 g、BF<sub>3</sub>エーテラートを 0.1 g 仕込み、50 °C に加温した。次いで、攪拌しながら (A-2-2) としてグリシジルメタクリレート 96.3 g を 2 時間かけて滴下し、10 時間反応させた。メタクリル当量 146、固形分 50 %、重量平均分子量 8,000 (GPC 法) の重合体溶液を得た。

#### 合成例 5 (硬化性重合体 (A-3) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、i-ブチルメタクリレート 10.5 g、グリシジルメタクリレート 45 g、プロピレンカーボネート 150 g、ベンゾイルパーオキサイド 4.5 g を加え、窒素気流下、75 °C で 5 時間反応を行い、固形分 50 %、重量平均分子量 20,000 (GPC 法) の重合体溶液を得た。この重合体溶液 300 g に、アクリル酸 22.0 g、メチルヒドロキノン 0.16 g、トリフェニルホスフィン 0.9 g、プロピレンカーボネート 22.0 g を加え、混合溶解し、95 °C で 32 時間反応させ、アクリル当量 563、固形分 50 %、重量平均分子量 23,000 (GPC 法) の重合体溶液を得た。

#### 合成例 6 (硬化性重合体 (A-3) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、i-ブチルア

クリレート 65 g、メチルアクリレート 40 g、グリシジルメ  
タクリレート 45 g、プロピレンカーボネート 150 g、ベン  
ゾイルパーオキサイド 4.5 g を加え、窒素気流下、75℃で5  
時間反応を行い、固形分 50%、重量平均分子量 20,000 (G  
PC 法) の重合体溶液を得た。この重合体溶液 300 g に、ア  
クリル酸 22.0 g、メチルヒドロキノン 0.16 g、トリフ  
ェニルホスフィン 0.9 g、プロピレンカーボネート 22.0 g  
を加え、混合溶解し、95℃で32時間反応させ、アクリル当  
量 563、固形分 50%、重量平均分子量 23,000 (GPC  
法) の重合体溶液を得た。

#### 合成例 7 (硬化性重合体 (A-3) の合成例)

攪拌装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、エチルアクリ  
レート 120 g、グリシジルメタクリレート 30 g、プロピレ  
ンカーボネート 150 g、ベンゾイルパーオキサイド 4.5 g を  
加え、窒素気流下、75℃で5時間反応を行い、固形分 50%、  
重量平均分子量 20,000 (GPC 法) の重合体溶液を得た。  
この重合体溶液 300 g に、アクリル酸 15.0 g、メチルヒ  
ドロキノン 0.16 g、トリフェニルホスフィン 0.9 g、プロ  
ピレンカーボネート 15.0 g を加え、混合溶解し、95℃で3

2 時間反応させ、アクリル当量 792、固形分 50%、重量平均分子量 23,000 (GPC 法) の重合体溶液を得た。

#### 実施例 1

硬化性モノマー (A-1) としてジペンタエリスリトールカプロラクトン変性 ( $\epsilon$ -カプロラクトン 2 モル変性) ヘキサアクリレート (6 官能、アクリル当量 = 134; カヤラッド DP CA-20 (日本化薬株式会社製)) 0.3 g、可塑剤 (B) としてエチレンカーボネート 4.85 g 及びジエチルカーボネート 4.85 g、電解質 (C) として  $\text{LiPF}_6$  1.0 g、熱重合開始剤 (E) としてベンゾイルパーオキシサイド (熱重合開始剤) 0.03 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30 \mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30 \mu\text{m}$  に塗布後、ポリプロピレンフィルム ( $30 \mu\text{m}$ ) を積層し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱し、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30 \mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0 \text{ ms/cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.3 \text{ ms/cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

実施例 2

(A-1)としてジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(4官能、アクリル当量=116;カヤラッドT-1420(日本化薬株式会社製))0.4g、(B)としてエチレンカーボネート4.8g及びジエチルカーボネート4.8g、(C)として $\text{LiBF}_4$  1.0g、光重合開始剤(D)としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(光ラジカル重合開始剤)0.05gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム(30 $\mu\text{m}$ )のアルミ上にコーターを用いて厚さ30 $\mu\text{m}$ に塗布後、高圧水銀灯で200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム(30 $\mu\text{m}$ )を積層し、さらに300 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約30 $\mu\text{m}$ の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの25 $^{\circ}\text{C}$ 、-20 $^{\circ}\text{C}$ でのイオン伝導度を測定したところ、4.2 $\text{ms}/\text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$ )、0.4 $\text{ms}/\text{cm}$ (-20 $^{\circ}\text{C}$ )であった。



実施例 3

(A-1) としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (6 官能、アクリル当量 = 91) とジペンタエリスリトールペンタアクリレート (5 官能、アクリル当量 = 105) の混合物 (カヤラッド D P H A (日本化薬株式会社製)) 0.2 g、(B) としてエチレンカーボネート 4.9 g 及びジエチルカーボネート 4.9 g、(C) として  $\text{LiPF}_6$  1.0 g、(D) としてビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤) 0.05 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 P E T フィルム (30  $\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ 30  $\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム (30  $\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約 30  $\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの 25  $^{\circ}\text{C}$ 、-20  $^{\circ}\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、3.8  $\text{ms}/\text{cm}$  (2

5℃)、0.4 ms/cm (−20℃)であった。

#### 実施例 4

硬化性重合体 (A-2) として合成例 1 で得た硬化性重合体溶液 1.0 g、(B) としてエチレンカーボネート 4.5 g 及びジエチルカーボネート 4.5 g、(C) として  $\text{LiPF}_6$  1.0 g、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤) 0.05 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム (30  $\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ 30  $\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で 200 mJ/cm<sup>2</sup> 照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム (30  $\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに 300 mJ/cm<sup>2</sup> の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約 30  $\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの 25℃、−20℃でのイオン伝導度を測定したところ、3.0 ms/cm (25℃)、0.3 ms/cm (−20℃) であった。

#### 実施例 5

(A-2)として合成例2で得た重合体溶液1.0g、(B)としてエチレンカーボネート4.5g及びジエチルカーボネート4.5g、(C)として $\text{LiPF}_6$  1.0g、(E)としてベンゾイルパーオキサイド(熱重合開始剤)0.03gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム(30 $\mu\text{m}$ )のアルミ上にコーターを用いて厚さ30 $\mu\text{m}$ に塗布後、ポリプロピレンフィルム(30 $\mu\text{m}$ )を積層し、80 $^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱し、上下層のフィルムから剥離することにより、約30 $\mu\text{m}$ の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの25 $^{\circ}\text{C}$ 、-20 $^{\circ}\text{C}$ でのイオン伝導度を測定したところ、2.5ms/cm(25 $^{\circ}\text{C}$ )、0.3ms/cm(-20 $^{\circ}\text{C}$ )であった。

#### 実施例 6

(A-2)として合成例3で得た重合体溶液1.0g、(B)としてエチレンカーボネート4.5g及びジエチルカーボネート4.5g、(C)として $\text{LiPF}_6$  1.0g、(E)としてベンゾイルパーオキサイド(熱重合開始剤)0.03gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアル

ゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム ( $30\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\mu\text{m}$  に塗布後、ポリプロピレンフィルム ( $30\mu\text{m}$ ) を積層し、 $80^\circ\text{C}$  で5時間加熱し、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0\text{ms}/\text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.3\text{ms}/\text{cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 実施例 7

(A-2) として合成例 4 で得た重合体溶液  $0.8\text{g}$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $4.6\text{g}$  及びジエチルカーボネート  $4.6\text{g}$ 、(C) として  $\text{LiPF}_6$   $1.0\text{g}$ 、(E) としてベンゾイルパーオキサイド (熱重合開始剤)  $0.03\text{g}$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着PETフィルム ( $30\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\mu\text{m}$  に塗布後、ポリプロピレンフィルム ( $30\mu\text{m}$ ) を積層し、 $80^\circ\text{C}$  で5時間加熱し、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。こ

のフィルムの  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0\text{ ms/cm}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )、 $0.3\text{ ms/cm}$  ( $-20^{\circ}\text{C}$ )であった。

#### 実施例 8

(A-1)としてジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (4官能、アクリル当量=116; カヤラッド T-1420 (日本化薬株式会社製)) 0.4 g、(B)としてエチレンカーボネート 4.7 g 及びジエチルカーボネート 4.8 g、(C)として  $\text{LiBF}_4$  1.0 g、光重合開始剤 (D)としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド (光ラジカル重合開始剤) 0.05 g、反応性単量体 (F)としてトリメチロールプロパントリアクリレート 0.1 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200\text{ mJ/cm}^2$  照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに  $300\text{ mJ/cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥

離することにより、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.8\text{ ms}/\text{cm}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )、 $0.4\text{ ms}/\text{cm}$  ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) であった。

#### 実施例 9

(A-1) としてジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (4 官能、アクリル当量 = 116 ; カヤラッド T-1420 (日本化薬株式会社製))  $0.4\text{ g}$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $4.7\text{ g}$  及びジエチルカーボネート  $4.7\text{ g}$ 、(C) として  $\text{LiBF}_4$   $1.0\text{ g}$ 、光重合開始剤 (D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド (光ラジカル重合開始剤)  $0.05\text{ g}$ 、反応性オリゴマー (G) としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート  $0.2\text{ g}$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ )

を積層し、さらに  $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30 \mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.6 \text{ ms} / \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.3 \text{ ms} / \text{cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 実施例 10

(A-1) としてジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (4 官能、アクリル当量 = 116 ; カヤラッド T-1420 (日本化薬株式会社製))  $0.4 \text{ g}$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $4.7 \text{ g}$  及びジエチルカーボネート  $4.8 \text{ g}$ 、(C) として  $\text{LiBF}_4$   $1.0 \text{ g}$ 、光重合開始剤 (D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤)  $0.05 \text{ g}$ 、他のポリマー (H) としてポリアクリロニトリル  $0.1 \text{ g}$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30 \mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30 \mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次

いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに  $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.9\text{ ms}/\text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.4\text{ ms}/\text{cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 実施例 1 1

硬化性重合体 (A-2) として合成例 1 で得た硬化性重合体溶液  $1.0\text{ g}$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $3.9\text{ g}$  及びジエチルカーボネート  $4.0\text{ g}$ 、(C) として  $\text{LiPF}_6$   $1.0\text{ g}$ 、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤)  $0.05\text{ g}$ 、反応性単量体 (F) としてトリメチロールプロパントリアクリレート  $0.1\text{ g}$ 、溶媒 (I) としてテトラヒドロフラン  $1.0\text{ g}$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射することにより高分子



固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに  $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0\text{ ms}/\text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.3\text{ ms}/\text{cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 実施例 12

硬化性重合体 (A-3) として合成例 5 で得た重合体溶液  $1.0\text{ g}$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $4.5\text{ g}$  及びジエチルカーボネート  $4.5\text{ g}$ 、(C) として  $\text{LiPF}_6$   $1.0\text{ g}$ 、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤)  $0.05\text{ g}$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射することにより、高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに  $300\text{ m}$

$J/cm^2$ の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約 $30\mu m$ の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの $25^\circ C$ 、 $-20^\circ C$ でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0 ms/cm$  ( $25^\circ C$ )、 $0.3 ms/cm$  ( $-20^\circ C$ )であった。

### 実施例 13

硬化性重合体 (A-3) として合成例 6 で得た重合体溶液  $0.8 g$ 、(B) としてエチレンカーボネート  $4.6 g$  及びジエチルカーボネート  $4.6 g$ 、(C) として  $LiPF_6$   $1.0 g$ 、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤)  $0.05 g$  をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\mu m$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\mu m$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200 mJ/cm^2$  照射することにより、高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\mu m$ ) を積層し、さらに  $300 mJ/cm^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\mu m$  の厚さを有する透明な自立フィ

ルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの $25^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.2\text{ ms/cm}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )、 $0.3\text{ ms/cm}$  ( $-20^{\circ}\text{C}$ )であった。

#### 実施例 14

硬化性重合体 (A-3) として合成例 5 で得た重合体溶液 0.6 g、(B) としてエチレンカーボネート 4.7 g 及びジエチルカーボネート 4.7 g、(C) として  $\text{LiPF}_6$  1.0 g、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (光ラジカル重合開始剤) 0.05 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布後、高圧水銀灯で  $200\text{ mJ/cm}^2$  照射することにより、高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) を積層し、さらに  $300\text{ mJ/cm}^2$  の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの $25^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.2\text{ ms/cm}$

(25℃)、0.3 ms/cm (−20℃) であった。

#### 比較例 1

硬化性樹脂 (A) の代わりにジペンタエリスリトールカプロラクトン変性 (ε-カプロラクトン 12 モル変性) ヘキサアクリレート (6 官能、アクリル当量 = 325 ; カヤラッド DPC A-120 (日本化薬株式会社製)) 1.0 g、(B) としてエチレンカーボネート 4.5 g 及びジエチルカーボネート 4.5 g、(C) として LiPF<sub>6</sub> 1.0 g、(D) としてビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド (光ラジカル重合開始剤) 0.05 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム (30 μm) のアルミ上にコーターを用いて厚さ 30 μm に塗布後、高圧水銀灯で 200 mJ/cm<sup>2</sup> 照射することにより高分子固体電解質を形成させた。次いで、この高分子固体電解質層の上からポリプロピレンフィルム (30 μm) を積層し、さらに 300 mJ/cm<sup>2</sup> の高圧水銀灯で照射した後、上下層のフィルムから剥離することにより、約 30 μm の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの 25℃、−20℃でのイオン

伝導度を測定したところ、 $2.5 \text{ ms/cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.2 \text{ ms/cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 比較例 2

硬化性樹脂 (A) の代わりにエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (3 官能、アクリル当量 = 142 ; カヤラッド THE-330 (日本化薬株式会社製)) 0.6 g、(B) としてエチレンカーボネート 4.7 g 及びジエチルカーボネート 4.7 g、(C) として  $\text{LiPF}_6$  1.0 g、(E) としてベンゾイルパーオキサイド (熱重合開始剤) 0.03 g をアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着 PET フィルム ( $30 \mu\text{m}$ ) のアルミ上にコーターを用いて厚さ  $30 \mu\text{m}$  に塗布後、 $80^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱し、約  $30 \mu\text{m}$  の厚さを有する透明な自立フィルムとして高分子固体電解質を得た。このフィルムの  $25^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}$  でのイオン伝導度を測定したところ、 $3.0 \text{ ms/cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、 $0.2 \text{ ms/cm}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) であった。

#### 比較例 3

硬化性樹脂 (A) の代わりにエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (3 官能、アクリル当量 =

142) 0.3 g、(B)としてエチレンカーボネート4.85 g及びジエチルカーボネート4.85 g、(C)としてLiPF<sub>6</sub> 1.0 g、(E)としてベンゾイルパーオキサイド(熱重合開始剤)0.03 gをアルゴン雰囲気中でよく混合し、電解質混合液を得た。この混合液をアルゴン雰囲気下、アルミ蒸着フィルム(30 μm)のアルミ上にコーターを用いて厚さ30 μmに塗布後、80℃で5時間加熱したところ、硬化せず、自立フィルムとして高分子固体電解質を得られなかった。

上記の結果より、硬化性モノマーを用いる場合、比較例1のように6官能であっても官能基当量が325と大きい場合や、比較例2、3のように官能基当量が小さくても官能基数が3と小さい場合では、樹脂濃度3%では硬化せず、従って、硬化させるのに大きな樹脂濃度が必要であり、低温でのイオン伝導性も低下する。一方、本発明の硬化性モノマー(A-1)を用いた樹脂組成物を硬化して得られた高分子固体電解質は、支持体から剥離できる強度を有しており、薄膜強度が良好で、高イオン伝導性、特に低温でのイオン導電性に優れていることは明らかである。また、硬化性重合体(A-2, A-3)を用いた場合は、官能基当量が比較的大きくても、得られた高分子固体電

解質は支持体から剥離できる強度を有しており、薄膜強度が良好で、高イオン伝導性、特に低温でのイオン導電性に優れていることは明らかである。これは、固体電解質中の樹脂濃度が低いことに起因している。

#### 産業上の利用可能性

本発明の高分子固体電解質用樹脂組成物は、0.5重量%～5.0重量%の特定の構造を有する硬化性樹脂（A）、可塑剤（B）及び電解質（C）から構成されており、薄膜加工性に優れ、膜強度が良好な薄膜が得られ易い。この樹脂組成物を硬化して得られた高分子固体電解質は、膜強度も良好で、また高イオン伝導性という特徴を有している。

## 請 求 の 範 囲

1. 組成物中に、0.5重量%～5.0重量%の硬化性樹脂（A）、可塑剤（B）及び電解質（C）を含有することを特徴とする、高分子固体電解質用樹脂組成物。
2. 組成物中に、0.5重量%～3.0重量%の硬化性樹脂（A）、可塑剤（B）及び電解質（C）を含有することを特徴とする、高分子固体電解質用樹脂組成物。
3. 硬化性樹脂（A）が硬化性モノマー（A-1）であって、該硬化性モノマー（A-1）が反応性官能基を1分子中に4個以上有し、反応性官能基当量が150以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。
4. 硬化性樹脂（A）が硬化性モノマー（A-1）であって、該硬化性モノマー（A-1）が反応性官能基を1分子中に4個以上有し、反応性官能基当量が100以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。
5. 硬化性モノマー（A-1）の反応性官能基が（メタ）ア



クリル基であることを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

6. 硬化性モノマー (A-1) が、多価アルコール 1 モルに対して 1～5 モルのカプロラク톤を反応させて得られた (メタ) アクリレートであることを特徴とする、請求項 3～5 のいずれか一項に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

7. 硬化性モノマー (A-1) が、ペンタエリスリトールのカプロラクトン変性テトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンのカプロラクトン変性テトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性ペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性ヘキサ (メタ) アクリレートから選択される一種又は二種以上であることを特徴とする、請求項 3～6 のいずれか一項に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

8. 硬化性樹脂 (A) が硬化性重合体 (A-2) であって、該硬化性重合体 (A-2) が主鎖にエーテル結合を有し、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性不飽和二重結合当量が 300 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

9. 硬化性重合体 (A-2) が、1 分子中に水酸基を 1 つ以上有する化合物 (A-2-1) の水酸基と 1 分子中にエチレン性不飽和二重結合 1 つとエポキシ基 1 つを有する化合物 (A-2-2) のエポキシ基とを反応させて得られた重合体であることを特徴とする、請求項 8 に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

10. 硬化性樹脂 (A) が硬化性重合体 (A-3) であって、該硬化性重合体 (A-3) が側鎖に炭素数が 6 以下の脂肪族鎖とエチレン性不飽和二重結合を有し、そのエチレン性不飽和二重結合当量が 850 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

11. さらに光重合開始剤 (D) を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

12. 波長 350 ～ 450 nm における光重合開始剤 (D) の最大モル吸光係数が 50 以上であることを特徴とする、請求項 11 に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

13. さらに熱重合開始剤 (E) を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の高分子固体電解質

用樹脂組成物。

14. 熱重合開始剤(E)の10時間半減期温度が10℃以上であることを特徴とする、請求項13に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

15. 電解質(C)が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする、請求項1～14のいずれか一項に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物。

16. 請求項1～15のいずれか一項に記載の高分子固体電解質用樹脂組成物の硬化物からなる高分子固体電解質。

17. シート状であることを特徴とする、請求項16に記載の高分子固体電解質。

18. 請求項16又は17に記載の高分子固体電解質を有するポリマー電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H01B1/06, C08F20/26, 290/06, H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01B1/06, C08F20/26, 290/06, H01M10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-80138, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00),	1-5, 8-9, 11-12, 15-18
Y	Claims; page 3, left column, line 26 to page 7, right	3-7, 13-14
A	column, line 14 (Family: none)	10
X	EP, 880189, A2 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 25 November, 1998 (25.11.98),	1-5, 8-9, 11-12, 13-18
Y	Claims; page 2, line 26 to page 4, line 32	3-7, 13-14
A	& JP 10-321040 A Claims; page 2, right column, line 42 to page 4, right column, line 15	10
X	JP, 3-210351, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 13 September, 1991 (13.09.91),	1-3, 5, 11-18 3-7
Y	Claims; page 2, lower right column, line 1 to page 4,	4, 8-10
A	lower right column, line 12 (Family: none)	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 February, 2002 (26.02.02)		Date of mailing of the international search report 12 March, 2002 (12.03.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10439

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-28824, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Claims; page 2, right column, line 3 to page 5, left column, line 30 (Family: none)	3-7
Y	EP, 492858, A2 (Imperial Chemical Industries PLC.), 01 July, 1992 (01.07.92), Claims; page 15, line 38 to page 17, line 13 & JP 5-182512 A Claims; page 14, line 29 to page 15, right column, line 31	8-9
Y	JP, 5-315007, A (Ube Industries, Ltd.), 26 November, 1993 (26.11.93), Claims; page 2, right column, line 41 to page 4, left column, line 39 (Family: none)	8-9
A	EP, 864926, A1 (Goo Chemical Industries Co., Ltd.), 16 September, 1998 (16.09.98), Claims & JP 7-72624 A Claims	10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01B1/06, C08F20/26, 290/06, H01M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01B1/06, C08F20/26, 290/06, H01M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-80138 A (日本化薬株式会社)	1-5, 8-9, 11-
Y	2000.03.21, 特許請求の範囲, 第3頁左欄26行-第7	12, 15-18
A	頁右欄14行 (ファミリーなし)	3-7, 13-14
		10
X	EP 880189 A2 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.)	1-5, 8-9, 11-
Y	1998.11.25, 特許請求の範囲, 第2頁26行-第4頁3	12, 13-18
A	2行& JP 10-321040 A, 特許請求の範囲, 第2頁右	3-7, 13-14
	欄42行-第4頁右欄15行	10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	26.02.02	国際調査報告の発送日
		12.03.02
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 9062
日本国特許庁 (ISA/JP)	原 賢一	(印)
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3477
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 3-210351 A (三菱油化株式会社) 1991. 09. 13, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄1行-第4 頁右下欄12行 (ファミリーなし)	1-3, 5, 11-18 3-7 4, 8-10
Y	J P 5-28824 A (三洋化成工業株式会社) 1993. 02. 05, 特許請求の範囲, 第2頁右欄3行-第5頁 左欄30行 (ファミリーなし)	3-7
Y	EP 492858 A2 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 1992. 07. 01, 特許請求の範囲, 第15頁38行-第17 頁13行& J P 5-182512 A, 特許請求の範囲, 第14 頁右欄29行-第15頁右欄31行	8-9
Y	J P 5-315007 A (宇部興産株式会社) 1993. 11. 26, 特許請求の範囲, 第2頁右欄41行-第4 頁左欄39行 (ファミリーなし)	8-9
A	EP 864926 A1 (Goo Chemical Industries Co., Ltd) 1998. 09. 16, 特許請求の範囲& J P 7-72624 A, 特許請求の範囲	10

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)